

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Покинтелицы Елены Анатольевны на тему
«Теплофизические особенности плавления и кристаллизации органических
теплоаккумулирующих материалов группы дифенилов», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 – Промышленная
теплоэнергетика

Актуальность темы

В современной теплоэнергетике актуальна задача исследования процессов нагрева материалов, плавления и кристаллизации с учетом химических и фазовых превращений. В работе Покинтелицы Е.А. исследованы вещества, являющиеся рабочими телами для тепловых аккумуляторов на основе фазового перехода. Исследование процессов кристаллизации в теплоаккумулирующих материалах (ТАМ) в зависимости от степени перегрева и переохлаждения жидкой фазы, скорости теплоотвода, внешних воздействий и выяснение отдельных важных моментов этого сложного процесса применительно к различным ТАМ является в настоящее время важной научно-технической задачей, поскольку условия фазовых превращений определяют их тепловые характеристики и различные физико-технические свойства. Нельзя прогнозировать новые процессы и материалы, для которых не существует надежного и полного банка информации. В этом отношении, тема диссертации Покинтелицы Е.А., посвященная исследованию фазовых превращений в органических веществах группы дифенилов для применения в установках теплоаккумуляции представляется актуальной как в научном, так и в прикладном отношении.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Степень обоснованности приведенных в диссертационной работе Покинтелицы Е.А. научных положений и выводов подтверждается результатами экспериментов. В свою очередь результаты исследований не вызывают сомнений благодаря тщательно проработанной методике, корректному использованию ссылок на научные литературные источники, подбору необходимых современных аттестованных измерительных средств, правильной оценке погрешностей измерений, а также апробацией основных результатов диссертации на конференциях и в опубликованных работах. Выводы, заключения и рекомендации работы в достаточной степени обоснованы корректным подбором методологии исследования, адекватностью принятых в работе допущений и согласованием результатов экспериментальных исследований с данными расчета и с результатами исследований других авторов.

Диссертация Покинтелицы Е.А. изложена на 157 страницах основного текста. Она включает 86 рисунков (в том числе 9 фотографий), 65 формул и 20 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность темы; определяет цель и задачи работы; выбор предмета и объекта исследования; обосновывает теоретическую и практическую значимость результатов.

В первом разделе соискатель приводит анализ имеющихся в литературе сведений о предмете исследований. Даны структурные и теплофизические характеристики органических

веществ группы дифенилов (дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов, их смесей) для применения в теплотехнике и теплоэнергетике. Перечислены основные требования, предъявляемые к ТАМ, при их эксплуатации в тепловых аккумуляторах фазового перехода. Рассмотрены теоретические основы процессов плавления и кристаллизации. Особо подчеркнута необходимость прогнозирования составов ТАМ, основанная на научном подходе к этой проблеме. Для этого следует привлекать элементы термодинамики и кинетики фазовых превращений, принципы построения равновесных и неравновесных диаграмм состояния органических веществ (ввиду отсутствия последних в литературных источниках), экспериментальные термографические методы исследования.

Во втором разделе автором приведены методы и материалы для экспериментальных работ. Подчеркнуто, что использовались гостированные методы: циклического термического анализа в координатах температура – время (ЦТА), дифференциального термического анализа (ДТА), оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Подробно изложен основной метод теплофизических характеристик ТАМ – циклический термический анализ и совмещенный метод ЦТА+ДТА. Приведена схема установки и теплофизические параметры, определяемые этими способами; эталонные термограммы, характеризующие хорошую воспроизводимость экзо- и эндоэффектов при циклическом нагревании и охлаждении веществ; методика учета погрешностей при расчетах средних переохлаждений.

Третий раздел посвящен экспериментальным исследованиям плавления и кристаллизации индивидуальных углеводородов таких, как нафталин, дифенил, дифенилметан, дифенилэтан (дибензил) и бинарных смесей в системах нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, нафталин–дифенилметан, дифенилметан–дифенил. При исследовании влияния перегрева расплавов углеводородов на их последующее затвердевание установлено резкое изменение характера кристаллизации от квазиравновесной (КРК), практически без переохлаждения, к неравновесно-взрывной (НРВК) с переохлаждением, о чем свидетельствуют экспериментальные термограммы, полученные методами термического анализа (рис. 3.1). Приведены обобщающие графики зависимости переохлаждений от перегревов и дана их математическая интерпретация в виде функции Хевисайда (рис. 3.2). Подчеркнута важность определения величин перегревов и переохлаждений для их учета при работе теплоаккумуляторов на основе ТАМ фазового перехода. По термограммам нагревания-охлаждения были определены кинетические параметры фазовых переходов и вычислены термодинамические характеристики, свидетельствующие о резком отличии кристаллизации типа НРВК от КРК для исследуемых веществ. Выявлено, что разные виды кристаллизации приводят к изменению структуры кристаллов, о чем свидетельствуют фотоснимки и рентгенограммы веществ, приведенных в работе (рис. 3.6-3.12). По термограммам нагревания и охлаждения сплавов, полученных методами ЦТА и ДТА, были построены неравновесные диаграммы состояния нафталин-дибензил и дифенил-дибензил (рис. 3.16, 3.20). Полученные переохлаждения использованы для расчета активностей и коэффициентов активностей на линиях равновесного и неравновесного ликвидусов, критических размеров зародышей и работ их образования и др. На основании трех двойных диаграмм нафталин-дибензил, дифенил-дибензил и нафталин-дифенил автор построил каркас тройной диаграммы состояния нафталин-дифенил-дибензил и ею были найдены параметры тройной эвтектики. Кроме того, соответствующие перегревы и переохлаждения были учтены при дисперсионном анализе веществ для определения наиболее приемлемого

состава ТАМ (§ 5.3, табл. 5.4), поскольку с практической точки зрения эти параметры являются нежелательными факторами для аккумуляирования теплоты. На основании проведенных исследований, описанных в данном разделе, для уменьшения переохлаждений при кристаллизации, предлагается два варианта: 1) слабый предварительный перегрев жидкой фазы для осуществления кристаллизации типа КРК; 2) поиск соответствующих составов (в основном, эвтектических).

В четвертом разделе приведены результаты экспериментальных исследований кристаллизации изомеров дифенилбензолов (терфенилов) и сплавов на их основе. При исследовании процессов плавления и кристаллизации *о*- и *т*-терфенилов было обнаружено отличие между температурами плавления и равновесной кристаллизации (рис. 4.3, 4.9), что позволило автору установить ряд гистерезисных явлений. Для всех терфенилов переход от КРК к НРВК (либо от НРВК к КРК) происходил скачкообразно в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы, как и у углеводородов, описанных в разделе 3. Автором работы было выявлено, что разные виды кристаллизации терфенилов приводят к изменению структуры кристаллов, о чем свидетельствуют фотоснимки и рентгенограммы (рис. 4.5, 4.6, 4.12, 4.13, 4.17, 4.18).

Методами термического анализа по температурам ликвидуса и солидуса соискателем впервые была построена и проанализирована равновесная диаграмма состояния системы *о*-терфенил-дибензил (рис. 4.24). Установлено, что данная диаграмма является эвтектической, с параметрами эвтектики: 50 масс.% *о*-терфенила-50 масс.% дибензила и температурой плавления 297 К. Для проверки состава эвтектики были использованы формула Кордеса и треугольник Таммана. Расчетные температуры ликвидуса, полученные с помощью уравнений Шредера-де-Шателье (4.1), оказались близкими к экспериментальным данным. По минимальным температурам на начало неравновесной кристаллизации автором впервые построены линии неравновесного ликвидуса (рис. 4.25). Рассчитаны активности на линиях равновесного и неравновесного ликвидусов, которые позволили установить закономерное их уменьшение по мере приближения к эвтектическому составу. Дополнительно соискателем были изучены отдельные эвтектические сплавы в системах нафталин-*о*-терфенил, *о*-терфенил-дифенил и *о*-терфенил-*т*-терфенил. Установлено, что они при охлаждении переходят в стеклообразное состояние без признаков кристаллизации на термограммах и по этой причине не рекомендуются для использования в качестве ТАМ. Предложен способ определения степени кристалличности этих эвтектических составов по продолжительности плавления, который запатентован [144].

В пятом разделе рассмотрен новый вариант расчета размеров зародышей кристаллов [155]. Выведены формулы для расчета размеров зародышей кристаллов и работ их образования при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости (5.6, 5.7). Показано, что размеры зародышей достаточно близки к параметрам решеток веществ, а работы их образования соответствуют энергиям связи между молекулами в кристаллических решетках.

Кроме того, автором предложен и проанализирован вариант расчета энергетического КПД при использовании исследованных веществ в качестве ТАМ в тепловых аккумуляторах (ТА) на основании термограмм нагревания и охлаждения. Установлено, что с уменьшением переохлаждения, коэффициента отдачи и времени разрядки теплового аккумулятора КПД ТА увеличивается. Используя однофакторный дисперсионный анализ, выявлено, что

наилучшими ТАМ являются дибензил и эвтектический сплав 32 масс.% нафталина-68 масс.% дибензила. Автором приведены результаты испытаний этих органических веществ на стендовой лабораторной установке (рис. 5.1) и показана их хорошая работоспособность при многочисленном термоциклировании.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Как следует из анализа содержания диссертации, автором получены новые результаты, важные как в теоретическом, так и в прикладном отношении, изложенных в разделах «Общие выводы», «Научная новизна», «Практическое значение». В работе использовались гостированные или общепринятые методы исследования. Достоверность результатов работы подтверждается обеспечением соответствующей точности и тарировкой измерительных систем (засвидетельствованной наличием сертификатов поверки приборов), воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современных компьютерных аппаратных и программных средств обработки данных, удовлетворительным согласованием отдельных тестовых результатов диссертационной работы с результатами других исследователей. Результаты работы являются новыми и достоверными, что подтверждается актами внедрения в производство и в учебный процесс. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе: в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР – 6; в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР и включенных в международные наукометрические базы – 5; в других изданиях – 19.

Содержание автореферата в краткой форме соответствует содержанию диссертации, а публикации отражают основные результаты, изложенные в ней.

Основные замечания по работе

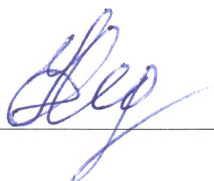
1. К экспериментальным исследованиям необходимо было подключить еще один чувствительный метод исследования – баллистический термический анализ (БТА), с помощью которого можно фиксировать тонкие эндо- и экзоэффекты, особенно в области жидкого состояния.
2. В диссертации следовало бы более подробно показать преимущества и достоинства использования предложенных веществ (группы дифенилов) в качестве теплоаккумулирующих материалов по сравнению с кристаллогидратами, исследованными в диссертации Соболева А.Ю.
3. В таблице 1.1 не мешало бы привести сведения по теплопроводности веществ в жидком и твердом состояниях, поскольку они тоже характеризуют теплофизические свойства ТАМ.
4. При смешивании различных низкомолекулярных органических соединений, изученных в диссертации, происходит ли между ними химическая реакция с образованием новых химических соединений?
5. Известно, что изучаемые вещества при фазовых превращениях претерпевают значительные объемные изменения. Судя по табл. 1.1, например, объем р-терфенила изменяется на 30%, о-терфенила на 17% и т.д. Надо было проанализировать влияние термического расширения рабочих тел на контейнеры теплового аккумулятора.

6. В диссертации при описании сплавов эвтектического типа, например, нафталин-дибензил, дифенил-дибензил говорится о том, что ниже линии ликвидуса, образуются кристаллы дифенила с содержанием примесей в виде молекул дибензила, а в заэвтектических сплавах наоборот. Примесью считается содержание другого компонента до 1%. В диссертации же в этой системе содержание второго компонента доходит до 49%, которое не может считаться примесью.
7. В диссертации отсутствует математическая модель теплофизического процесса плавления и кристаллизации, которая позволила бы описать кинетику фазового превращения. И в конечном итоге, подтвердить адекватность полученных экспериментальных результатов.

Заключение о соответствии работы установленным критериям

Несмотря на эти замечания, диссертация Покинтелицы Е.А. является законченной научно-квалификационной работой. Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость результатов работы соискателя, считаю, что диссертационная работа Покинтелицы Елены Анатольевны «Теплофизические особенности плавления и кристаллизации органических теплоаккумулирующих материалов группы дифенилов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует критериям, установленным п. 2.2 Положения о присуждении ученых степеней ВАК ДНР, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 - «Промышленная теплоэнергетика».

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
профессор кафедры физики неравновесных
процессов, метрологии и экологии
имени И.Л. Повха
Государственное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Донецкий национальный университет»
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24
Тел.: +38(062)302 06 00
e-mail.ru: rector@donnu.ru
Адрес сайта: <http://donnu.ru>



Недопёкин Фёдор Викторович

Я, Недопёкин Федор Викторович даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку



5

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

.Н. МИХАЛЬЧЕНКО